



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

44

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 5月29日

出願番号

Application Number:

特願2000-157913

出願人

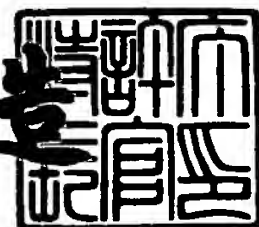
Applicant(s):

三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社

2001年 6月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3054803

【書類名】 特許願

【整理番号】 00319

【提出日】 平成12年 5月29日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 C08L101/00
C08K 5/5399

【発明の名称】 難燃性ポリアミド樹脂組成物

【請求項の数】 8

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡五丁目 6 番 2 号 三菱エンジニア
リングプラスチック株式会社技術センター内

 【氏名】 浦部 宏

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡五丁目 6 番 2 号 三菱エンジニア
リングプラスチック株式会社技術センター内

 【氏名】 大山 一

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡五丁目 6 番 2 号 三菱エンジニア
リングプラスチック株式会社技術センター内

 【氏名】 鈴木 政己

【特許出願人】

 【識別番号】 594137579

 【氏名又は名称】 三菱エンジニアリングプラスチック株式会社

 【代表者】 福谷 秀夫

【代理人】

 【識別番号】 100084320

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 佐々木 重光

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042273

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9600893

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 難燃性ポリアミド樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性ポリアミド樹脂(A) 10～99重量部と、ホスファゼン化合物と相溶性がある熱可塑性樹脂(B) 1～90重量部との合計100重量部に対して、ホスファゼン化合物(C) 1～300重量部、および無機充填材(D) 5～300重量部を含有することを特徴とする難燃性ポリアミド樹脂組成物。

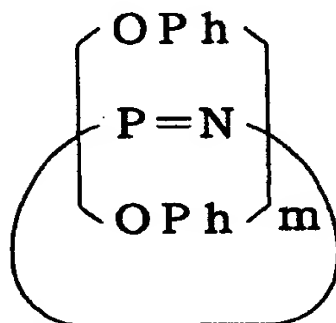
【請求項 2】 ホスファゼン化合物と相溶性がある樹脂(B)が、ポリフェニレンエーテル系樹脂である、請求項 1 に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 3】 ホスファゼン化合物(C)が、

次の一般式 [I] で表される環状フェノキシホスファゼン、次の一般式 [II] で表される鎖状フェノキシホスファゼン、ならびに、上記一般式 [I] および上記一般式 [II] からなる群より選ばれる少なくとも一種のフェノキシホスファゼンが、架橋基によって架橋されてなる架橋フェノキシホスファゼン化合物、

よりなる群から選ばれた少なくとも1種である、請求項 1 または請求項 2 に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

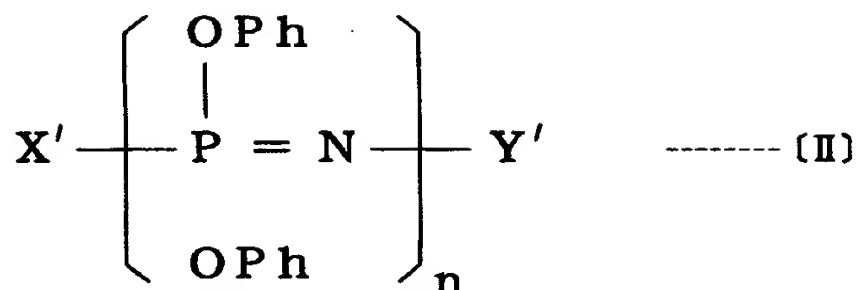
【化 1】



----- [I]

{一般式 [I] において、m は 3～25 の整数、Ph はフェニル基を示す。}

【化2】

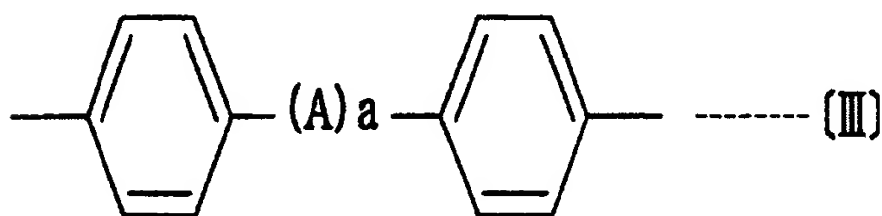


{一般式[II]において、X' は基-N=P(OPh)₃、または基-N=P(O)OPhを示し、Y' は基-P(OPh)₄、または基-P(O)(OPh)₂、nは3~10000の整数であり、Phは上と同じ意味である。}

【請求項4】 架橋基がフェニレン基またはビスフェニレン基である、請求項3に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【請求項5】 架橋フェノキシホスファゼン化合物における架橋基が、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基、および次の一般式[III]で表されるビスフェニレン基からなる群より選ばれた少なくとも1種の架橋基である、請求項4に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【化3】



{一般式[III]において、Aは-C(CH₃)₂-, -SO₂-, -S-, または-O-を示し、aは0または1である。}

【請求項6】 架橋フェノキシホスファゼン化合物が、(a)架橋基はホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に存在し、(b)フェニル基の含有割合が前記一般式[I]で表される環状フェノキシホスファゼン、および/または、前記一般式[II]で表される鎖状フェノキシホスファゼン化合物中の全フェニル基の総数を基準にして50~99.9%であり、かつ、ホスファゼン化

合物(C)の分子内にフリーの水酸基を有しない架橋フェノキシホスファゼン化合物である、請求項4または請求項5に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【請求項7】 無機充填材(D)が、ガラス繊維である請求項1ないし請求項6のいずれか一項に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【請求項8】 ポリアミド樹脂(A)が、ポリアミド6である請求項1ないし請求項7のいずれか一項に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、難燃性ポリアミド樹脂組成物に関するものである。詳しくは、難燃性・機械物性、耐熱性に優れ、かつ、難燃剤がブリードアウトおよびモールドデポジットなどの原因になり難い、難燃性ポリアミド樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

難燃性ポリアミド樹脂に無機充填材を添加した強化難燃性ポリアミド樹脂は、その優れた機械的特性を生かして、電源ブレーカー、電磁開閉器、配線コネクタ、電動工具などの電気部品に広く用いられている。

【0003】

強化難燃性ポリアミド樹脂としては、原料ポリアミド樹脂に難燃剤としてハロゲン化合物類、赤リン、水酸化マグネシウムなどを配合したものが提案され、一部実用化されている。しかし、原料樹脂にハロゲン化合物を配合したものは、成形加工時に腐食性の分解ガスが発生し、成形機や金型を腐食させたり、焼却時に有害物が発生して環境を汚染する虞があり、水酸化マグネシウムは大量に添加する必要があるため、十分な機械的物性が得られず、また赤リンを配合したものは、成形加工時に有毒ガスを発生する虞があるため、いずれも好ましくない。

【0004】

また、上記の欠点を改良した難燃性ポリアミド樹脂として、原料ポリカーボネート樹脂などにホスファゼン化合物を配合した樹脂組成物が開示されている（特

開昭 5 1 — 3 7 1 4 9 号公報、特開昭 5 3 — 7 7 2 4 7 号公報、特開平 7 — 2 9 2 2 3 3 号公報などを参照)。しかし、本発明者らの実験によれば、難燃剤としてのホスファゼン化合物は、脂肪族ポリアミド樹脂との相溶性が悪く著しくブリードアウトするほか、耐侯性に劣るという欠点があることが分かった。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、かかる状況にあつて、上記従来の諸欠点を排除した難燃性ポリアミド樹脂組成物を提供すべく、鋭意検討の結果、本発明を完成するに至ったものである。すなわち、本発明の目的は、次のとおりである。

(1) 成形機を腐食し難く、ブリードアウト、モールドデポジット現象なども起こし難い難燃性ポリアミド樹脂組成物を提供すること。

(2) 難燃性、機械物性、耐熱性に優れた難燃性ポリアミド樹脂組成物を提供すること。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明では、熱可塑性ポリアミド樹脂(A) 1 0 ～ 9 9 重量部と、ホスファゼン化合物と相溶性がある熱可塑性樹脂(B) 1 ～ 9 0 重量部との合計 1 0 0 重量部に対して、ホスファゼン化合物(C) 1 ～ 3 0 0 重量部、および無機充填材(D) 5 ～ 3 0 0 重量部を含有することを特徴とする難燃性ポリアミド樹脂組成物を提供する。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に係る難燃性ポリアミド樹脂組成物の樹脂成分は、ポリアミド樹脂(A) { 以下(A)成分と記載することがある} と、ホスファゼン化合物と相溶性である熱可塑性樹脂(B) { 以下(B)成分と記載することがある} とによって構成される。

【 0 0 0 8 】

本発明における(A)成分としては、3 員環以上のラクタム、重合可能な ω -アミノ酸、または、二塩基酸とジアミンなどの重縮合によって得られるポリアミド

類が挙げられる。具体的には、 ϵ -カプロラクタム、アミノカプロン酸、エナン
トラクタム、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸、9-アミノノ
ナン酸、 α -ピロリドン、 α -ピペリドンなどの重合体、ヘキサメチレンジアミ
ン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミ
ン、メタキシリレンジアミンなどのジアミンと、テレフタル酸、イソフタル酸、
アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二塩基酸、グルタル酸などのジカルボン酸
と重縮合せしめて得られる重合体またはこれらの共重合体などが挙げられる。

【0009】

より具体的には、例えば、ポリアミド4、6、7、8、11、12、6・6、
6・9、6・10、6・11、6・12、6T、6/6・6、6/12、6/6
T、6I/6Tなどが挙げられる。中でも好ましいのは、ポリアミド6、ポリア
ミド6・6、共重合ポリアミド6/66などが挙げられる。これら(A)成分は、
1種でもよく2種以上の混合物であってもよい。

【0010】

上記ポリアミド樹脂(A)は、特定範囲内の重合度、すなわち相対粘度を有する
ものが好ましい。ポリアミドについては、好ましい相対粘度は、JIS K 6
810に準拠し、98%硫酸中濃度1%、25℃の温度で測定した値が2.0～
5.0の範囲のものである。相対粘度が低いと、材料強度が小さくなり、逆に高
すぎると、流動性が低下し成形性や製品外観を損なうことがあるので好ましくな
い。上記範囲で特に好ましいのは、2.2～4.0の範囲である。

【0011】

本発明における(B)成分は、ホスファゼン化合物(C) {以下(C)成分と記載するこ
とがある} と相溶性のある熱可塑性樹脂(B)であり、相溶性の良否の評価は、例
えば、熱可塑性樹脂(B)60重量%、ホスファゼン化合物(C)を10重量%、およ
びガラス繊維30重量%を配合した樹脂組成物を乾燥、または射出成形すること
によって観察できる。(B)成分と(C)成分の相溶性が乏しい場合には、ホスファゼ
ン化合物がブリードアウトして、ペレット表面・成形品表面が粘着性を示したり
、またホスファゼン化合物が金型に付着するモールドデポジット現象が観察され
る。一方、両者が相溶する場合には、ペレット表面・成形品表面に粘着性、モー

ルドデポジット現象などがほとんど観察されない。相溶性の良否の評価は、DSC分析（示差熱量計）によって行うこともできる。具体的には、前記のとおり、得られた樹脂組成物を速度10～20℃/min程度で昇温すると、ホスファゼン化合物との相溶性が悪い場合には、ホスファゼン化合物の融解ピークが検出されるが、ホスファゼン化合物との相溶性がよい場合には、ホスファゼン化合物の融解ピークが検出されなくなる。

【0012】

なお、(B)成分は、(A)成分との相溶性を有するものが好ましいが、(A)成分と(B)成分との相溶性が乏しい場合には、両者の相溶性を改良し機械物性を向上させる目的で、相溶化剤を配合してのが好ましい。(B)成分は、ホスファゼン化合物と相溶性である樹脂であれば特に制限がないが、好ましくはポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂などが挙げられる。中でも、ポリフェニレンエーテル系樹脂が好適である。ポリフェニレンエーテル系樹脂としては、ポリフェニレンエーテルや、変性ポリフェニレンエーテルが挙げられる。変性ポリフェニレンエーテルとしては、例えば、ポリフェニレンエーテルにポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン（HIP S）などをブレンドしたものが挙げられる。スチレン系樹脂としては、ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン（HIP S）、AS樹脂、ABS樹脂などが挙げられる。

【0013】

本発明に係る難燃性ポリアミド樹脂組成物の樹脂成分において、(A)成分と(B)成分との配合割合は、(A)成分対(B)成分が重量比で、10対90～99対1であり、好ましくは20対80～95対5であり、特に好ましくは30対70～90対10である。

【0014】

本発明における(C)成分は、分子中にリンおよびチッソを含む化合物であって、分子中にハロゲン原子を含まない化合物であるのが好ましい。ただし、不純物としてわずかなハロゲン原子を含む化合物を排除するものではない。

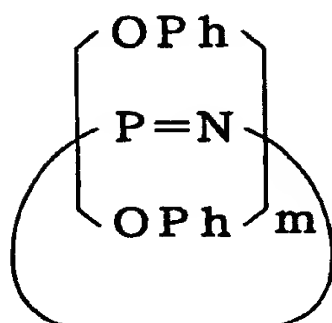
【0015】

本発明における(C)成分は、好ましくは、次の一般式[I]で表される環状フェノ

キシホスファゼン、次の一般式 [II] で表される鎖状フェノキシホスファゼン、ならびに、上記一般式 [I] および上記一般式 [II] からなる群より選ばれる少なくとも一種のフェノキシホスファゼンが、架橋基によって架橋されてなる架橋フェノキシホスファゼン化合物である。

【0016】

【化4】

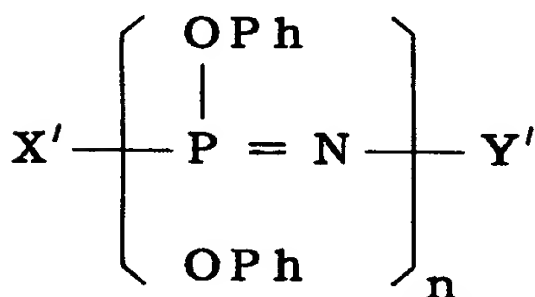


----- [I]

{一般式 [I] において、m は 3~25 の整数、Ph はフェニル基を示す。}

【0017】

【化5】



----- [II]

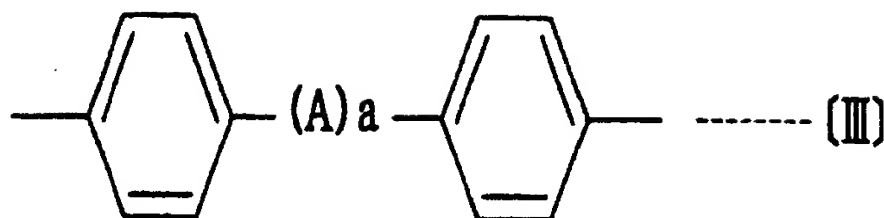
{一般式 [II] において、X' は基 $-N=P(OPh)_3$ 、または基 $-N=P(O)OPh$ を示し、Y' は基 $-P(OPh)_4$ 、または基 $-P(O)(OPh)_2$ 、n は 3~10000 の整数であり、Ph は上と同じ意味である。}

【0018】

架橋フェノキシホスファゼン化合物における架橋基としては、好ましくは、フェニレン基およびビスフェニレン基が挙げられ、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基、および次の一般式 [III] で表されるビスフェニレン基からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の架橋基であるのがより好ましい。

【0019】

【化 6】



{一般式(III)において、Aは $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、または $-\text{O}-$ を示し、aは0または1である。}

【0020】

架橋フェノキシホスファゼン化合物は、(a)架橋基はホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に存在し、(b)フェニル基の含有割合が前記一般式[I]で表される環状フェノキシホスファゼン、および/または、前記一般式[II]で表される鎖状フェノキシホスファゼン化合物中の全フェニル基の総数を基準にして50～99.9%であり、かつ、ホスファゼン化合物(C)の分子内にフリーの水酸基を有しない架橋フェノキシホスファゼン化合物であるのが、特に好ましい。

【0021】

上記一般式[I]で表される環状フェノキシホスファゼン化合物、上記一般式[II]で表される鎖状フェノキシホスファゼン化合物の具体例としては、例えば、塩化アンモニウムと五塩化リンとを、120～130℃の温度で反応させて得られるヘキサクロルシクロトリホスファゼン、オクタクロルシクロテトラホスファゼンなどの環状、および直鎖状のクロルホスファゼン混合物に、フェノキシ基および/またはアルコキシ基が置換したホスファゼン化合物、前記クロルホスファゼン混合物からヘキサクロルシクロトリホスファゼン、オクタクロルシクロテトラホスファゼン、デカクロルシクロペンタホスファゼンなどの単一物を取り出し、これらにフェノキシ基および/またはアルコキシ基が置換したフェノキシシクロトリホスファゼン、オクタフェノキシシクロテトラホスファゼン、デカフェノキシシクロペンタホスファゼン、ヘキサアルコキシシクロトリホスファゼン、オク

タアルコキシテトラホスファゼン、デカアルコキシシクロペンタホスファゼンなどの環状ホスファゼン化合物を挙げることができる。

【0022】

また、上記一般式 [II] で表される鎖状フェノキシホスファゼン化合物としては、ヘキサクロルシクロトリホスファゼンを 220～250℃の温度の加熱し、開還重合させることにより得られる、 n が 3～10000 の範囲の整数で直鎖状のジクロルホスファゼンに、フェノキシ基および／またはアルコキシ基を置換したホスファゼン化合物を挙げることができる。

【0023】

上記一般式 [III] で表される架橋ホスファゼン化合物の具体例としては、例えば、4, 4'-スルホニルジフェニレン (ビスフェノール S 残基) による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン、2, 2-(4, 4'-ジフェニレン) イソプロピリデン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン、4, 4'-オキシジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン、4, 4'-チオジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン、4, 4'-ジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンなどを挙げることができる。架橋フェノキシホスファゼン化合物中のフェニル基の含有量は、上記一般式 [I] で表される環状ホスファゼン化合物、および／または、一般式 [II] で表される鎖状フェノキシホスファゼン化合物中の全フェニル基の総数を基準に 50～99.9% であり、好ましくは 70～90% である。

【0024】

上記に例示した中でも、一般式 [I] で表される環状フェノキシホスファゼン化合物においては、 m は 3～8 の整数のもの、一般式 [II] で表される直鎖状フェノキシホスファゼン化合物は、 n が 3～25 の整数のもの、一般式 [III] で表される架橋ホスファゼン化合物においては、 A が基 $-SO_2-$ 、基 $-S-$ 、または基 $-C(CH_3)_2-$ のものである。

【0025】

上記一般式 [I] で表される環状フェノキシホスファゼン化合物、および、一般式 [II] で表される鎖状フェノキシホスファゼン化合物は、例えば H, R, Al

cook著、"Phosphorus-Nitrogen Compounds"、Academic Press、(1972)、J. E. Mark、H. R. Allcock、R. West著、"Inorganic Polymers" Prentice-Hall International、Inc. (1992)等に記載されている方法によって合成することができる。

【0026】

本発明に係る難燃性ポリアミド樹脂組成物において、(c)成分であるホスファゼン化合物の配合量は、ポリアミド樹脂(A)とホスファゼン化合物と相溶性のある熱可塑性樹脂(B)との合計100重量部に対して、1～300重量部の範囲で選ぶものとする。ホスファゼン化合物の配合量が1重量部未満であると、ポリアミド樹脂組成物の難燃性が不十分であり、300重量部を越えると機械的物性が低下し、いずれも好ましくない。ホスファゼン化合物の配合量の好ましい範囲は、(A)成分10～99重量部と(B)成分1～90重量部合計100重量部に対して、5～100重量部であり、特に好ましいのは10～80重量部である。

【0027】

本発明に係る難燃性ポリアミド樹脂組成物に配合される(C)成分、すなわち上記の鎖状、環状および架橋フェノキシホスファゼン化合物は、好ましくは分子中にハロゲン原子を含まないことから、分解または燃焼する際に、ハロゲン化水素などの有害ガスや煙を発生せず、また、難燃性ポリアミド樹脂組成物を原料として製品を製造(成形)する際に、成形機シリンダー、成形機スクリュウ、成形金型の腐蝕をおこすこともない。

【0028】

本発明における無機充填材(D)〔以下(D)成分と記載することがある〕は、従来から通常の熱可塑性樹脂の補強用に配合されるものが挙げられる。具体的には、ガラス繊維、炭素繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、マイカ、タルク、カオリン、ウォラストナイト、チタン酸カリウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー、硫酸バリウム、フェライト、膨張性雲母、炭酸カルシウムなどが挙げられる。これらHA、1種でもよく、2種以上を併用することもできる。中でも、ガラス繊維が特に好ましい。ガラス繊維は、通常熱可塑性樹脂の補強材として使

用されるものでよいが、E ガラス（無アルカリガラス）から作られるチョップドストランドが特に好ましい。繊維径は $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 15 \mu\text{m}$ である。また、ガラス繊維はポリアミドとの接着向上のためシランカップリング剤などで表面処理されているものが好ましい。

【0029】

本発明に係る難燃性ポリアミド樹脂組成物において、(D)成分である無機充填材の配合量は、熱可塑性ポリアミド樹脂(A)とホスファゼン化合物と相溶性のある熱可塑性樹脂(B)の合計 100 重量部に対して、 $5 \sim 300$ 重量部の範囲で選ぶものとする。(D)成分が 5 重量部未満では、組成物の強度や剛性が不十分であり、300 重量部を超えると成形品の外観が損なわれるので、いずれも好ましくない。(D)成分の好ましい配合量は、 $10 \sim 200$ 重量部の範囲であり、より好ましくは $20 \sim 120$ 重量部の範囲である。

【0030】

本発明に係る難燃性ポリアミド樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、他の難燃剤、難燃助剤、離型剤、耐衝撃性改良剤、熱安定剤、着色剤などを配合することができる。他の難燃剤としては、赤リンを除くリン化合物などが挙げられ、難燃助剤としては、ホウ酸金属塩、水酸化マグネシウムなどの金属水和物、酸化マグネシウム、酸化モリブデン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化銅などの酸化金属化合物、メラミンなどの窒素含有化合物、ノボラックフェール、PFPE（テフロン）などが挙げられ、離型剤としては、脂肪酸アミド化合物、脂肪酸エステル化合物、脂肪酸金属塩などが挙げられ、耐衝撃性改良剤としてはエラストマーが挙げられ、熱安定剤としては銅化合物、フェノール化合物などが挙げられ、着色剤としてはカーボンブラックなどが挙げられる。これらの添加物の配合は、原料樹脂の製造（重合）工程から成形までの任意の段階で配合することができるが、原料樹脂と各種成分を配合・混合して押出機を用いて溶融混練する段階で配合するのが好ましい。

【0031】

本発明に係る難燃性ポリアミド樹脂組成物は、通常の熱可塑性樹脂の成形法によって、目的の製品を製造することができる。成形法としては、射出成形法、押

出成形法、ブロー成形法、ガス注入射出成形法、真空成形法、圧縮成形法などが挙げられる。製品の種類、形状、大きさには、上記成形法によって製造できるものであれば特に制限がない。製品は具体的には、電気、電子、通信、建設、自動車、楽器、家具などの産業分野において使用することができる。より具体的な用途の一部を例示すれば、電源ブレーカー、電磁開閉器、配線コネクタ、電動工具などの電気部品、プリンター、パーソナルコンピュータ、ワードプロセサー、キーボード、電話機、ファクシミリ、電卓、複写機、ECR、電子手帳、電子辞書などの事務・OA機器、TV、VTR、テープレコーダー、ラジカセ、CDプレーヤー、ミニディスク、冷蔵庫、冷凍庫、電子レンジなどの家庭電気製品などが挙げられる。

【 0 0 3 2 】

以下、本発明を合成例、実施例、比較例、試験例などに基づいて詳細に説明するが、本発明はその趣旨を超えない限り、以下の記載例に限定されるものではない。

【 0 0 3 3 】

＜ホスファゼン化合物の合成例＞

[合成例 1：フェノキシホスファゼン化合物の合成]

攪拌機、温度計および還流冷却器を備えた容量 1 リットルの四つ口フラスコに、フェノール 1.30 モル (123.0 g) を入れ、テトレヒドロフラン (THF) 500 ミリリットルを加え、攪拌して均一に溶解した。次に、液温を 25℃ 以下として金属ナトリウム 7.6 g を投入し、この後 1 時間を要して内温を 62℃ まで昇温し、ナトリウムフェノラート溶液を調製した。この反応と並行して、0.5 ユニットモル (58 g) のジクロロホスファゼンオリゴマー (3 量体 59%、4 量体 12%、5 および 6 量体 11%、7 量体 3%、8 量体以上 15% の混合物) を含む 20% クロロベンゼン溶液 290 g を、容量 2 リットルの四つ口フラスコに入れ、この中へ、25℃ 以下で攪拌下、上で調製したナトリウムフェノラート溶液を滴下した。滴下終了後、攪拌下 71～73℃ の温度範囲で、15 時間反応させた。

【 0 0 3 4 】

反応終了後、反応混合物を濃縮し、500ミリリットルのクロロベンゼンに再溶解させた後、水洗、5%水酸化ナトリウム水溶液による洗浄を3回、5%硫酸による洗浄、5%重曹水による洗浄および水洗を3回、順次行い、濃縮乾固させて淡黄色のワックス状の生成物108gを得た。生成物の収率は98.5%で、生成物のGPC分析による重量平均分子量(Mw)は、ポリスチレン換算で810であり、残存塩素量は0.09%であり、リンおよびCHN元素分析法により、 $[N=P(-O-Ph)_{2.00}]$ 、の化学構造式を有する化合物であることを確認した。なお、-Phは、フェニレン基であり、以下も同じ意味である。

【0035】

[合成例2：パラフェニレンによる架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物の合成]

容量2リットルの四つ口フラスコで、2.04モル(196g)のフェノールと2.04モル(82g)の水酸化ナトリウムとから、トルエンで共沸脱水してナトリウムフェノラートの20%トルエン溶液を約1200gを調製した。この反応と並行して、1ユニットモル(115.9g)のジクロロホスファゼンオリゴマー(合成例1で使用したものと同一組成のもの)を含む20%クロロベンゼン溶液580gを、容量2リットルの四つ口フラスコに入れ、25℃以下で攪拌下に、別途調製したヒドロキノンのジリチウム塩0.15モル(18.3g)の10%トルエン溶液を滴下した。滴下終了後、攪拌下、50℃の温度で5時間反応させ、引続いて、先に調製したナトリウムフェノラートの20%トルエン溶液1200gを滴下し、100℃の温度で8時間反応させた。

【0036】

反応終了後、反応混合物を濃縮し、水とメタノールとの1対1(容量比)混合溶媒3リットルの中に攪拌下に投入し、希硫酸で中和し、濾過した。次いで、水とメタノールとの1対1(容量比)混合溶媒3リットルで2回洗浄し、濾過し、80℃の温度で11時間乾燥し、220gの微黄色粉末を得た。生成物の収率は99.7%で、生成物のGPC分析による重量平均分子量(Mw)は、ポリスチレン換算で1200であり、残存塩素量は0.01%であり、リンおよびCHN元素分析法により、 $[N=P(-O-Ph-O-)_{0.15}(-O-Ph)_{1.7}]$ 、

の化学構造式を有する化合物であることを確認した。なお、-Ph-は、p-フェニレン基であり、以下も同じ意味である。

【0037】

[合成例3：2，2-（4，4'-ジフェニレン）イソプロピリデン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物の合成]

容量2リットルの四つ口フラスコに、ビスフェノールA 86.7 g（0.38モル）を入れ、THF 460ミリリットルを加え、攪拌して均一に溶解した。次に、液温を19℃に保持しつつ、裁断した金属リチウム3.5 g（0.5グラム当量）を投入し、1時間かけて内温を61～68℃の温度範囲に維持しつつビスフェノールAのリチウム塩を調製した。

【0038】

容量2リットルの四つ口フラスコに、フェノール215.6 g（2.25モル）を入れ、トルエン500ミリリットルを加え、攪拌下、液温を25℃に保持しつつ、裁断した金属ナトリウム34.5 g（1.5グラム当量）を投入し、4時間かけて内温を77℃まで昇温し、77～113℃の温度範囲で3時間攪拌を続け、ナトリウムフェノラートを調製した。

【0039】

容量5リットルの四つ口フラスコに、ジクロロホスファゼンオリゴマー（合成例1で使用したものと同一組成のもの）を313.1 g（1.0モル）を入れ、攪拌下、液温を20℃に保持しつつ、上で調製したビスフェノールAのリチウム塩を1時間かけて滴下した。次いで、攪拌下、液温を20℃に保持しつつ、上で調製したナトリウムフェノラートを1時間かけて滴下した。滴下終了後、攪拌下、47℃の温度で13時間反応させた。

【0040】

反応終了後、反応混合物を濃縮し、2%水酸化ナトリウム水溶液で3回洗浄し、濾過した。次いで、水とメタノールとの1対1（容量比）混合溶媒3リットルで3回洗浄し、濾過した。濾液を濃縮し、さらに80℃で11時間乾燥し、白色粉末を得た。生成物の重量は208.7 gで、生成物の収率は86.5%で、生成物のGPC分析による重量平均分子量（Mw）は、ポリスチレン換算で119

0であり、残存塩素量は0.09%であり、リンおよびCHN元素分析法により、 $[N=P(-O-Ph-C(CH_3)_2-Ph-O-)]_{0.25}(-O-Ph)_{1.50}]$ 、の化学構造式を有する化合物であることを確認した。

【0041】

〔合成例4：4，4'-スルホニルジフェニレン（ビスフェノールS残基）による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物の合成〕

容量1リットルの四つ口フラスコに、1.25モル（118.0g）のフェノールと0.03モル（8.3g）のビスフェノールSを用いて、合成例1にけると同様の手順で反応させ、淡黄色のワックス状の生成物を得た。生成物の収率は91.5%で、生成物のGPC分析による重量平均分子量（Mw）は、ポリスチレン換算で820であり、残存塩素量は0.01%以下であり、リンおよびCHN元素分析法により、 $[N=P(-O-Ph-SO_2-Ph-O-)]_{0.05}(-O-Ph)_{1.90}]$ 、の化学構造式を有する化合物であることを確認した。

【0042】

【実施例】

実施例、比較例で使用した原材料は、次の表-1に示したとおりである。

【0043】

【表 1】

表-1

組成物用原材料	メーカー名、商品名、物性値など
ポリアミド6 (PA6)	三菱エンジニアリングプラスチックス社製 商品名：ノバミッド（登録商標）1010J 相対粘度=2.5
変性ポリフェレン エーテル系樹脂 (PPE)	三菱エンジニアリングプラスチックス社製 商品名：ユピエース（登録商標）PME50 酸変性ゴム含有PPE
ポリエチレン (PE)	日本ポリケム社製のHDPE 商品名：ノバテック（登録商標）HY540
ポリブチレンテレ フタレート (PBT)	三菱エンジニアリングプラスチックス社製 商品名：NOVADUR（登録商標）5008 極限粘度 $[\eta]=0.85$
ホスファゼン化合 物	前記合成例1～4示した、環状・鎖状フェノキ シホスファゼン化合物
ガラス繊維 (GF)	日本電気硝子社製 商品名：ECS03T-249GH

【0044】

[実施例1～実施例6、比較例1～比較例7]

上記表-1に記載の組成物用原材料を、表-2および表-3に記載した比率で秤量・混合し、二軸押出機（日本製鋼所社製、型式：TEX30HCT）によって、シリンダー温度を270℃として熔融混練し、樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットを、温度120℃として8時間減圧乾燥した後、射出成形機（日本製鋼所社製、型式：J75ED）によって、シリンダー設定温度270℃、金型温度80℃として、試験片を射出成形し、下記の項目についての試験を実施し、結果を表-2および表-3に示した。

【0045】

(1)難燃剤のブリードアウト、モールドデポジット：上記方法で得た乾燥後のペレットを触手観察および目視観察し、さらに射出成形後の金型の表面の難燃剤付着状況を目視で観察した。観察結果を、「なし」「あり」と表示した。

(2)UL94：厚さ1/16" および1/32" の試験片につき、UL94の試験法(Test of Flammability of Plastic

Materials for Parts in Devices and Appliances UL-94, Fourth Edition)に準拠して垂直燃焼試験を行い、結果を表に記載した。燃焼試験結果を、UL94の判定基準に基づきHB、「V-2」、「V-1」、「V-0」と表示した。

(3)曲げ強度：ASTM D790に準拠して測定した。

(4)曲げ弾性率：ASTM D790に準拠して測定した。

【0046】

【表2】

表-2

番 号 項 目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
組成物用原材料 (重量部)						
PA6	82	82	82	82	75	71
PPE	18	18	18	18	25	29
PBT	—	—	—	—	—	—
PE	—	—	—	—	—	—
ホウ酸亜鉛	—	—	—	—	38	43
ホスフェン合成例1	27	—	—	—	38	57
ホスフェン合成例2	—	27	—	—	—	—
ホスフェン合成例3	—	—	27	—	—	—
ホスフェン合成例4	—	—	—	27	—	—
GF	55	55	55	55	75	86
物性評価結果						
難燃剤のフリーフラット、モルデナット	なし	なし	なし	なし	なし	なし
UL94(T=1/16")	V-2	V-2	V-2	V-2	V-0	V-0
UL94(T=1/32")	測定時	測定時	測定時	測定時	V-1	V-0
曲げ強度 Mpa	200	210	220	210	180	160
曲げ弾性率 GPa	8.2	8.0	8.1	8.2	8.8	9.2

【0047】

【表 3】

表-3

番 号 項 目	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
組成物用原材料 (重量部)							
PA6	100	100	100	100	100	82	82
PPE	—	—	—	—	—	—	—
PBT	—	—	—	—	—	18	—
PE	—	—	—	—	—	—	18
ホウ酸亜鉛	—	—	—	—	—	—	—
ホスファゼン合成例 1	—	27	—	—	—	27	27
ホスファゼン合成例 2	—	—	27	—	—	—	—
ホスファゼン合成例 3	—	—	—	27	—	—	—
ホスファゼン合成例 4	—	—	—	—	27	—	—
GF	43	55	55	55	55	55	55
物性評価結果							
難燃剤のブリードアウト、 モールドデポジット	あ り	あ り	あ り	あ り	あ り	あ り	あ り
UL94(T=1/16")	HB	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
UL94(T=1/32")	測定時	測定時	測定時	測定時	測定時	測定時	測定時
曲げ強度 Mpa	250	230	210	220	220	250	測定時
曲げ弾性率 GPa	8.3	8.1	8.2	8.2	8.2	8.3	測定時

【0048】

表-2 および表-3 より、次のことが明らかである。

- (1) 本発明に係る難燃性ポリアミド樹脂組成物は、樹脂成分をポリアミド樹脂とホスファゼン化合物と相溶性のある PPE とを組み合わせているので、難燃剤として配合されているホスファゼン化合物、ホウ酸亜鉛などのブリードアウト、モールドデポジット現象が認められない（実施例 1～実施例 6 参照）。
- (2) これに対して比較例のポリアミド樹脂組成物は、樹脂成分をポリアミド樹脂単独とした場合には、難燃剤として配合されているホスファゼン化合物のブリードアウト、モールドデポジット現象などが認められ、本発明の目的が達成されない（比較例 1～比較例 5 参照）。
- (3) また、樹脂成分をポリアミド樹脂と難燃剤として配合されているホスファゼン化合物と相溶性の劣る PBT、PE とを組み合わせた場合には、難燃剤として

配合されているホスファゼン化合物のブリードアウト、モールドデポジット現象などが認められ、本発明の目的が達成されない（比較例 6、比較例 7 参照）。

【 0 0 4 9 】

【発明の効果】

本発明は、以上詳細に説明したとおりであり、次のような特別に有利な効果を奏しその産業上の利用価値は極めて大である。

1. 本発明に係る難燃性ポリアミド樹脂組成物は、ハロゲン含有化合物や赤リンなどが配合されていないにも拘らず、高い難燃性を発揮する。
2. 本発明に係る難燃性ポリアミド樹脂組成物は、ハロゲン含有化合物が配合されていないので、腐食性のガスを発生することがなく、成形機のシリンダー、スクリー、成形金型などを腐食するという問題がない。
3. 本発明に係る難燃性ポリアミド樹脂組成物は、樹脂成分をポリアミド樹脂とホスファゼン化合物と相溶性のある P P E とを組み合わせているので、難燃剤として配合されているホスファゼン化合物のブリードアウト、モールドデポジット現象などが認められない。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成形機を腐食し難く、ブリードアウト、モールドデポジット現象などが発生せず、難燃性、機械的物性、耐熱性に優れた成形品が得られる難燃性ポリアミド樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 熱可塑性ポリアミド樹脂(A) 10～99重量部と、ホスファゼン化合物と相溶性がある熱可塑性樹脂(B) 1～90重量部との合計100重量部に対して、ホスファゼン化合物(C) 1～300重量部、および無機充填剤(D) 5～300重量部を含有する難燃性ポリアミド樹脂組成物を要旨とする。

【効果】 上記課題が解決される。

【選択図】 なし。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [594137579]

1. 変更年月日 1994年 8月12日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区京橋一丁目1番1号

氏 名 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社